Ueber Absorption und andere Eigenschaften des nachleuchtenden Stickstoffes

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde

genehmigt
von der philosophischen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Bonn

Von
Karl Stöck aus **Dortmund**

Trier — Buchdruckerei N. Besselich — 1929

Ueber Absorption und andere Eigenschaften des nachleuchtenden Stickstoffes

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde

genehmigt
von der philosophischen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Bonn

Von
Karl Stöck aus **Dortmund**

Trier — Buchdruckerei N. Besselich — 1929

Berichterstatter:
Professor Dr. Konen.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Ueber Absorption und andere Eigenschaften des nachleuchtenden Stickstoffes.

Die Erforschung der Einflüsse der Erdatmosphäre auf das durch sie hindurchtretende Sonnenlicht ist eine noch keineswegs vollständig gelöste Aufgabe. Das Hauptinteresse wird dabei dem ultravioletten Bestandteile des Sonnenlichtes zugewandt, da diesem bekannte spezifische Wirkungen auf den lebenden Organismus eigen sind. Zur Erklärung der Tatsache, daß nur wenig von dem ultravioletten Lichte, welches die Sonne infolge ihres hohen Temperaturzustandes ausstrahlt, die Erdoberfläche erreicht, hat man die Absorption von ultravioletten Strahlen durch Ozon herangezogen. Eine etwa 3 mm dicke Ozonschicht bei Atmosphärendruck *) würde genügen, um das ultraviolette Licht in den Wellenbereichen der bekannten Absorptionsbanden des Ozons aus dem Sonnenlicht heraus zu filtern. Weshalb man unterhalb des kurzwelligen Endes dieser Absorptionsstreifen kein ultraviolettes Sonnenlicht findet, wird hierdurch nicht erklärt.

Daher liegt es nahe, andere Bestandteile der Erdatmosphäre resp. deren besondere Zustände daraufhin zu untersuchen, ob sie eine Absorption des ultravioletten Lichtes aufweisen. Ich stellte mir daher die Aufgabe, zu prüfen, ob gewisse aktive Modifikationen, wie nachleuchtender Stickstoff oder nachleuchtende Stickstoffsauerstoffgemische, eine Absorption zeigen.

Zur Erzeugung eines Nachleuchtens bei Luft und später bei sauerstoffarmem Stickstoff wurde die Anordnung von seitlichen Ansatzröhren senkrecht zur Entladungsbahn von Geißlerröhren gewählt. Bei einem Durchgange kondensierter Entladungen durch die Röhre, wird dabei jeweils infolge einer spontanen Ausdehnung des durch die Stromleitung sich erwärmenden Gases vielleicht auch noch durch andere Ursachen ein beträchtlicher Teil desselben

---

*) A. Läuchli Ueber die Absorption des ultravioletten Lichtes in Ozon. Helv. Phys. Acta 1, 208—36, 1928.

aus der Entladungsbahn in die seitlichen Ansatzrohre hineingepreßt. Hoher Druck begünstigt diesen Vorgang. Eine meist scharf begrenzte Flamme von der Farbe des betreffenden Nachleuchtens tritt bei jedem Funkenübergang an der mit der Entladungsröhre in Serie geschalteten Funkenstrecke in die seitlichen Ansatzrohre hinein. Wird die Intensität der Entladung gesteigert, so wächst die Ausdehnung der Flamme; jedoch ist ein Maximum bald erreicht, und weitere Vergrößerung der Funkenstrecke und der verwandten Kapazitäten bewirkt nur unwesentliche Veränderungen der Flamme. Die Länge und das Volumen der seitlichen Ansatzröhren ist bei gegebenen Dimensionen der Entladungsbahn maßgebend für die Erzielung eines optimalen Effekts. Diese Methode, das nachleuchtende Gas aus der Entladungsbahn in entladungsfreie Beobachtungsräume zu bringen, hat neben ihrer Einfachheit den Vorteil vor dem Absaugen des Gases aus der Entladungsbahn, daß das nachleuchtende Gas schneller (wichtig bei Gemischen von Gasen mit kurzer Nachleuchtdauer) in das Beobachtungsgefäß gelangt, wie es bei den mit den gebräuchlichen Pumpen erzielten Strömungsgeschwindigkeiten erreicht wird.

Bei Drucken unter 0,1 mm Hg gleicht der Vorgang des Gaseintrittes aus der Entladungsbahn in die seitlichen Ansatzgefäße mehr einem Hineindiffundieren, und alle mit der Entladungsbahn in Verbindung stehenden Röhren werden nach minutenlangem Betriebe der Röhre gleichmäßig mit den betreffenden nachleuchtenden Gasen erfüllt, vorausgesetzt, daß die Lebensdauer des Nachleuchtens bei dem fraglichen Gasgemisch groß genug ist, was bei diesen Drucken meist der Fall zu sein scheint. In Druckbereichen zwischen einigen Millimetern und einigen Hundertsteln Millimeter wurde mit Vorteil auch die elektrodenlose Ringentladung zur Anregung benutzt, nachdem die Entladungsbahn durch eine 25 mm weite, elektrodenlose Röhre ersetzt worden war. Grundsätzliche Unterschiede wurden bei dem Nachleuchten unter Verwendung der verschiedenen Anregungsmethoden nicht be-

obachtet; nur schienen gewisse kritische Drucke, bei denen die weiter unten beschriebenen plötzlichen Veränderungen beim Nachleuchten in Luft eintraten, etwas verschoben. Dies rührt wohl daher, daß die Druckverteilung in den einzelnen Teilen der Röhre verschieden ist, je nach Anwendung der Anregungsmethode, was auch als Erklärung für die Verschiedenheiten der Druckmessungen von Herzberg (40) und der meinen betrachtet werden kann.

Beobachtungen über das Nachleuchten in Luft.

Bei Luftfüllung beobachtet man in der Entladungsbahn, wenn infolge des hohen Druckes noch typische Funken übergehen, die bekannte braungelbe Aureole (37, 38 u. a.), die mantelartig die Funkenbahn umgibt. Erst unterhalb von 20 mm Hg tritt in die Oeffnung zur seitlichen Ansatzröhre eine kleine gelbbraune Stichflamme hinein, die dann bei weiterem Evacuieren wächst und bei ungefähr 13 mm Druck fächerartig, scharf begrenzt bis ein Drittel des unteren Ansatzrohres einnimmt. Die Lebensdauer des Nachleuchtens scheint hier relativ kurz zu sein. Bis herunter auf 4 mm Hgdruck nimmt die Helligkeit der Leuchterscheinung zu; die Farbe wird grünlicher-weiß und erfüllt immer größere Teile der Ansatzrohre mit einer schon bei 5 Entladungen pro Sekunde kontinuierlich leuchtenden Gaswolke.

Mehrere Absorptionsaufnahmen unter Verwendung eines Unterwasserfunkens als Emissionslichtquelle zeigten keine Spur von Absorptionsbanden oder Absorptionslinien, obgleich der Unterwasserfunke ein gut ausgebildetes kontinuierliches Spektrum von 5800 bis 2290 AE lieferte. Allerdings betrug die Dicke der absorbierenden Schicht, wenn man annimmt, daß wie beim aktiven Stickstoff nur ca. 2 Prozent sich im angeregten Zustand befinden, (bei einem Abstand der Quarzfenster meiner Röhre von 5 cm) auf Atmosphärendruck umgerechnet nur 0,005 mm.

Im Handspektroskop zeigt diese Leuchterscheinung ein kontinuierliches Spektrum, welches sich über das ganze sichtbare Gebiet erstreckt und ein Maximum im Roten und Gelben aufweist. Nach dem Violett hin fällt die Intensität stark ab. Aehnliche Beobachtungen bei Sauerstoff mit mehr oder weniger Stickstoffzusatz machten Thomsen (133, 134), Lewis (69), Strutt (117, 125, 126), Pienkowski (95), Bernhardt (9, 10), Homès (42), Pietruszynska (Majewska) (96), Constantinides (22), Herzberg (40), Majewska und Bernhardt (84) und Majewska (83).

Sehr merkwürdig ist es, daß bei einem Drucke von etwa 2,8 mm Hg selbst bei ganz langsamem Evacuieren dies Nachleuchten plötzlich vollständig verschwindet. Herzberg (40) hat bei der elektrodenlosen Anregung von Stickstoffsauerstoffgemischen zur selben Zeit analoge Beobachtungen gemacht und vermutet hier ein tiefes Minimum der Leuchterscheinung, wenn nicht überhaupt ein Verschwinden derselben. Schon unter Drukken von 4 mm Hg wird die Leuchterscheinung etwas weniger intensiv und die Gaswolke nebelartig und gelblich gefärbt. Ungefähr bei 2,9 mm Hg beginnt aus der Entladungsbahn eine schwachleuchtende stahlblaue Flamme nachzudringen, die die gelbe nebelartige Leuchterscheinung vor sich her weiter in das Ansatzrohr hinein zu drängen scheint. Es gelingt meist diesen Zustand durch Abstellen der Pumpe bis zu einigen Minuten festzuhalten, bis infolge des clean-up-Effektes der Druck weiter gesunken ist und das gelbe Leuchten ganz verschwindet. Schaltet man die Entladung aus, während man gerade die blaue Leuchterscheinung an dem der Entladungsbahn abgekehrten Ende noch gelb umsäumt sieht, so bewegt sich die gelbleuchtende Zone nach der Entladungsbahn hin. Das gelbe Leuchten scheint nur da auftreten zu können, wo das bläuliche schon abgeklungen ist. Um eine Gasbewegung infolge der einzelnen Entladungsdurchgänge durch die Röhre handelt es sich offenbar nicht, denn das scheinbare Auffliegen der gelben Gaswolke gegen das Ende der Röhre zu und die evtl. Zurückbewegung zur Entladungsbahn erstrecken

sich über viele Stromdurchgänge hin. Bei Vergrößerung der Funkenstrecke und der dadurch bedingten starken Abnahme der Entladungsfrequenz wird die Bewegung der gelben Zone nur ruckweise aber nicht bemerkbar langsamer.

Bei weiterem Evacuieren geht die dunkelblaue Leuchterscheinung, deren Abklingungszeit nur den Bruchteil einer Sekunde beträgt, in das gelbrötliche Stickstoffnachleuchten über, welches bei etwa 0,5 mm Hg eine Nachleuchtdauer von einigen Sekunden zeigt. Dies Nachleuchten zeigt im Spektroskop die typischen Banden der ersten positiven Stickstoffgruppe, der Alphagruppe, wie sie Fowler beim nachleuchtenden Stickstoff nennt. Alle mit der Entladungsbahn in Verbindung stehenden Röhren füllen sich gleichmäßig mit dem nachleuchtenden Gas an, mit dessen zunehmender Verdünnung auch die Konzentration des nachleuchtenden Bestandteiles und damit die Leuchtintensität abzunehmen scheint. Unterhalb von 0,1 mm Hg beginnt die Glasfluoreszenz (wieweit sie durch den aktiven Stickstoff oder durch die bei diesem Drucke alle Teile der Apparatur durchziehenden „verirrte Entladungen" hervorgerufen wird, soll hier nicht entschieden werden) das Nachleuchten zu überdecken.

Daß es sich bei den Nachleuchterscheinungen in Luft bei Drucken von 4 mm Hg und solchen von 0,5 mm Hg um ganz verschiedene Phänomene handelt, erkennt man auch an den verschiedenen Einwirkungen, die bestimmte Verunreinigungen auf die Leuchterscheinungen im Ansatzrohr ausüben. Wird z. B. etwas Schwefel (131) auf eine der Elektroden aufgebracht, der kurz nach Beginn des Durchganges der Entladung zu verdampfen beginnt, so wird die grünlichweiße Flamme im Ansatzrohr bei ca. 6 mm Hg glänzend kornblumenblau gefärbt; das gelbrote Nachleuchten bei etwa 0,5 mm Hg hingegen ändert seine Farbe nicht. Vielmehr wächst bei richtig gewählter Schwefelmenge und nicht zu hoher Temperatur in der Entladungsbahn die Intensität und die Nachleuchtdauer des orangefarbenen Nachleuchtens so stark an, wie man sie sonst nur bei reinem Stickstoff mit geringen Verunreini-

gungen erhält. Wenn infolge der Entladungsdurchgänge durch die Röhre das Gas in der Entladungsbahn erhitzt wird, geht die Intensität des Leuchtens in der Ansatzröhre stark zurück. Es scheint, als ob der Schwefel anfänglich den Sauerstoff bindet und dadurch ein sauerstoffarmes Gemisch entsteht, was sehr gut nachleuchtet, und in der Hitze die Schwefelsauerstoffverbindung wieder zerfällt. Nach dem Erkalten der Röhre kann man den Vorgang sich wiederholen lassen. Hat man dagegen die Entladungen während des intensivsten Nachleuchtens abgestellt, so erhält man unmittelbar nach dem Wiedereinschalten das gleiche optimale Nachleuchten; danach scheint die fragliche Schwefelsauerstoffverbindung bei mäßiger Temperatur beständig zu sein. Absorptionsversuche wurden mit dem relativ schwach nachleuchtenden Stickstoff in Luft nicht gemacht. Auch der nach eben beschriebener Methode stark nachleuchtend gemachte Stickstoff eignete sich aus genannten Gründen und wegen des an den Wänden der Ansatzröhren sich bildenden Niederschlages von sublimiertem Schwefel weniger dazu. Ausschließlich wurde dazu reiner Stickstoff mit soviel Luftzusatz verwandt, als zur Erzielung eines konstanten intensiven Nachleuchtens erforderlich war.

Ueber die Rolle der Verunreinigungen bei möglichst reinem Stickstoff.

Nachdem mehrere andere Herstellungsmethoden weniger reinen Stickstoff geliefert hatten, wurde Bombenstickstoff verwandt, der nach Kautsky und Thiele *) gereinigt worden war. Der Stickstoff wird dabei unter einem Druck von 3 Atmosphären durch einen porösen Tonzylinder in das untere Ende eines etwa 2 m hohen Standzylinders mit alkalischer Hydrosulfitlösung

*) H. Kautsky und H. Thiele, Die Herstellung von völlig sauerstoffreiem Stickstoff. Zeitschr. f. anorgan. Chemie 152, 342 (1926).

($Na_2S_2O_4$) gepreßt, der ständig gekühlt wird, damit sich die Lösung nicht zersetzt. Der Stickstoff steigt schaumartig in kleinste Bläschen aufgeteilt durch die Lösung in die Höhe und gibt dabei seinen Sauerstoffgehalt unter Bildung von Bisulfit ($NaHSO_3$) und Bisulfat ($NaHSO_4$) an die Lösung ab. Durch KOH und PO_5, (letzteres war in Trockenröhren mit Glaswolle hinein destilliert worden) wurden Kohlensäure und etwaige SO_2 Dämpfe, die aus der Hydrosulfitlösung entstanden, sowie der Wasserdampf entfernt. Mehrere hundert Liter waren vor Entnahme des Stickstoffes zu meinen Versuchen durch die Reinigungsapparatur hindurchgeströmt.**) Dann wurde eine 4000 ccm fassende Vorratskugel in der nach mehrmaligem Erwärmen und erneutem Auspumpen zuletzt drei Tage lang ein Röntgenvacuum erhalten blieb, mit dem vorbehandelten Stickstoff gefüllt, wobei darauf geachtet wurde, daß der Ueberdruck in der Reinigungsapparatur nicht unter 20 mm Hg sank. Außerdem ließ ich noch eine halbe Stunde lang den Stickstoff durch die Kugel hindurchströmen. Als Reinheitskriterium mag gelten daß dieser Stickstoff in dem Vorratsgefäß ohne vorherigen Zusatz von Fremdgasen fast garnicht nachleuchtete. Nach Bonhoeffer und Kaminsky (15) tritt dies ein, wenn nur unter 0,1 Prozent wirksame Verunreinigungen vorhanden sind.

Besonders bemerkenswert erscheint, daß dieser Stickstoff im Vorratsgefäß nach kurzer elektrodenloser Anregung ein schwaches aber über 25 Minuten deutlich wahrnehmbares Nachleuchten zeigte, bei einem Druck von etwa 1 mm Hg. Dabei vermag ich nicht zu entscheiden, inwieweit an der Entstehung dieser Leuchterscheinung eine Fluoreszenz der Glaswände beteiligt war. Sicher ist indeß, daß 25 Minuten, nachdem die elektrische Anregung ausgeschaltet worden war, noch ein Nachleuchten im Innern der Kugel wahrgenommen werden konnte. Es scheint so, als ob das Nachleuchten auf Kosten seiner Intensität erhebliche Dauer er-

**) Für die Ueberlassung des gereinigten Stickstoffes aus der im permanenten Betriebe befindlichen Apparatur im Chemischen Institut der Universität Bonn bin ich Herrn Privatdozenten Dr. Schmitz-Dumont zu Dank verpflichtet.

reichen kann, wenn die Zahl der notwendigen Stoßpartner im Gasgemisch klein wird, und es ist leicht einzusehen, daß dann der Wandeffekt und die damit zusammenhängende Glasfluoreszenz stärker hervortritt.

Ein Maximum der Intensität des Nachleuchtens wurde bei verschiedenen Drucken zwischen 3 mm Hg und 0,01 mm Hg durch Zusatz der gleichen Luftmenge zu dem Stickstoff in meiner Entladungsröhre erzielt. Bonhoeffer und Kaminsky (15) sowie Pirani und Lax (98) arbeiten bei Drucken, die sich um das hundertfache unterscheiden. Um so merkwürdiger ist es, daß sie für die Erzielung eines optimalen Effektes denselben Sauerstoffzusatz fordern, so daß der Partialdruck des O_2 unabhängig von dem sehr verschiedenen Stickstoffdruck in derselben Größenordnung liegt.

Bonhoeffer und Kaminsky beobachten ein Maximum der Intensität des Nachleuchtens bei einem Stickstoffdruck von 2mm Hg und einem Sauerstoffzusatz von 0,23 %, was einem Partialdrucke des O_2 von etwa 6 Millionstel mm Hg entspricht. Pirani und Lax dagegen finden das Optimum bei einem Stickstoffdruck von 200 mm Hg, wenn sie 0,0015 % O_2 zusetzen; letzteres ergibt einen Sauerstoffpartialdruck von ca. 4 Millionstel mm Hg. Dieser große Unterschied in der prozentualen Menge der Verunreinigungen, die zum Hervorbringen des kräftigsten Nachleuchtens notwendig ist, läßt Bonhoeffer und Kaminsky (15) stark bezweifeln, ob es sich bei den Beobachtungen von Pirani und Lax überhaupt um dasselbe Phänomen handelt, wie bei dem gelben Nachleuchten des Stickstoffes. Die Beobachtung im Handspektroskop zeigt jedoch, daß das bläuliche Nachleuchten bei reinem Stickstoff im Druckbereiche von 100 bis 200 mm Hg ebenso wie das gelbe Nachleuchten bei niedrigen Drucken vorwiegend die typischen Banden der Alphagruppe aufweist. Es scheint zu den bekannten Banden bei etwa 6250, 5800, 5400 und 5050 AE eine Bande in der Gegend von 4500 bis 4600 AE bei dem hohen Drucke hinzuzutreten. Ueber die Verteilung der Intensität bei diesen Banden ist noch nichts bekannt, da naturgemäß Herzberg (41) mit der

elektrodenlosen Ringentladung nicht bis zu solch hohen Drucken von 100 bis 200 mm Hg seine Untersuchungen ausdehnen konnte.

Gegen die Auffassung von Herzberg, daß der Zusatz von Fremdgasen im wesentlichen die Rolle eines Katalysatorgiftes gegen die Wirkung der Wände spielen müsse, damit ein Nachleuchten auftreten könne, spricht die Beobachtung des Verfassers, daß bei einem kleinen Zylinderrohr von 120 ccm Inhalt und einer Glaskugel von über 4000 ccm Volumen mit der gleichen Gasmischung eine gute Nachleuchtintensität erhalten wurde. Im ersteren Falle wäre im Vergleich zur Volumeneinheit eine rund 7 mal so große Wandfläche zu vergiften, wie im zweiten Falle; also auch 7 mal so viel O_2 erforderlich, wenn dieser an den Wänden absorbiert wird. Wurde aber dem Stickstoff in der großen Vorratskugel nur eine 2 bis 3 mal so große Luftmenge zugesetzt und auch die kleine Röhre mit dieser Gasmischung gefüllt, so zeigte sich in beiden Gefäßen ein stark geschwächtes, kurzdauerndes Nachleuchten. Das Zusatzgas ist also an der Erzeugung der das Nachleuchten hervorbringenden Stoffe in vollem Maße beteiligt, wenn auch das schnellere Abklingen des Nachleuchtens in engen Röhren eine katalytische Wirkung der Wände erkennen läßt. Daß Herzberg gerade bei Verwendung verhältnismäßig kleiner Kugeln und der elektrodenlosen Anregung, bei der die Gasteilchen in engen Kontakt mit der Kugelwand kommen, starke Wandeffekte beobachtet, scheint z. T. an der Eigenart seiner Versuchsbedingungen zu liegen. Versuche mit ganz ungewöhnlich großen Kugeln oder solchen mit besonders vorbehandelten Innenwänden dürften noch weitere Klärung der Bedeutung der Wandeffekte für das Nachleuchten bringen können.

Die Einwirkung plötzlichen Zuströmens von Gasen auf die Nachleuchterscheinung.

Wie Warburg (141, 143), Newall (93), Strutt (121), Rudy (108) sowie Majewska und Bernhardt (84) beobachteten, tritt am geschlossenen Ende einer Röhre, die nachleuchtenden Stickstoff oder nachleuchtende Luft enthält, ein heller Lichtblitz auf, wenn man Luft von Atmosphärendruck einströmen läßt. Warburg führt dies lediglich auf eine „Kompression der leuchtenden Materie" zurück, während Strutt eine schnellere Reaktion der Moleküle aufeinander annimmt und dies Phänomen als Beweis dafür betrachtet, daß die Reaktion polymolekular verläuft. Der Verfasser beobachtete, daß auch, nachdem das Nachleuchten für das adaptierte Auge schon längst abgeklungen zu sein scheint, diese Lichterscheinung sehr deutlich wahrnehmbar ist. In mehreren Fällen, wo die Dauer des sichtbaren Nachleuchtens unter 2 Minuten betrug, konnte nach 5 Minuten beim Zutritt von Luft oder Stickstoff von einigen hundert Millimeter Druck ein Lichtblitz erzielt werden, der viel heller war, als die Leuchterscheinung im Anfang. Mit Hilfe der Kompression scheint sich ein so intensives Nachleuchten erzielen zu lassen, daß es möglich sein dürfte, das Spektrum mit dem Gitter zu photographieren. Auch bei dem grün-gelben „Sauerstoffnachleuchten" in Luft und dem blauen Nachleuchten bei Anwesenheit von Schwefel tritt der Effekt sehr deutlich auf; der Lichtblitz scheint dieselbe Farbe zu haben, wie die vorhergegangene Leuchterscheinung bei niedrigen Drucken; während bei Luft oberhalb 5 mm Hg ein blaues Nachleuchten (49) beobachtet wird, bleibt das Aufleuchten bei der Kompression anscheinend grünlich-gelb.

Zur Frage der Absorption des aktiven Stickstoffes.

Zur Klärung der Natur des nachleuchtenden Stickstoffes haben viele Forscher versucht, ein Absorptionsspektrum des aktiven Stickstoffes zu erhalten. Der Verfasser hat derartige Versuche wiederholt, aber ebenfalls keine positiven Resultate erzielt. Daraus darf man jedoch keineswegs schließen, daß der aktive Stickstoff nicht absorbiert. Es wäre möglich, daß die etwa vorhandenen Absorptionsbanden diffus sind und dicht aneinanderliegen, so daß daraus eine quasi kontinuierliche Absorption resultiert, die nicht leicht auf der photographischen Aufnahme des Spektrums gefunden werden kann. Eventuelle Absorptionslinien könnten so fein sein, daß sie bei dem geringen Auflösungsvermögen der bisher verwandten Glas- und Quarzspektographen nicht zu erkennen sind.

Es lag nun nahe zu prüfen, ob sich beim aktiven Stickstoff wenigstens eine quantitativ erkennbare Absorption nachweisen läßt, d. h. zu untersuchen, ob eine nachleuchtende Stickstoffschicht hindurchgehendes Licht merkbar schwächt. Bei der Wahl einer ebensolchen leuchtenden Schicht als Emissionslichtquelle läuft das Problem darauf hinaus, zu messen, ob zwei gleiche, hintereinander stehende nachleuchtende Stickstoffschichten in der Richtung ihrer Verbindungslinie die doppelte (k fache) Lichtmenge emittieren wie eine derselben.

Kayser *) wendet sich bei seinen zusammenfassenden Betrachtungen gegen die Ergebnisse von Gouy's **) Messungen; Gouy findet im Gegensatz zu Messungen bei Linienspektren (k kleiner 2), immer k gleich 2 bei Bandenspektren; geringe Abweichungen sind nur von der Größenordnung der möglichen Meßfehler. Kayser begründet seine Ansicht damit, daß man

*) H. Kayser, Handbuch d. Spektroskopie Bd. 2 S. 56, Leipzig 1902.
**) M. Gouy, Annales de Chim. et Phys. 18, 5, 1879.

Umkehr von Banden ebenso findet, wie Umkehr von Linien. Ferner ist es eine bekannte Tatsache, daß die Emission eines durchsichtigen, leuchtenden Gases nur bis zu einem bestimmten Grenzwerte wächst, wenn man die Schichtdicke immer weiter wachsen läßt [vergl. Handb. von Kayser *)].

Es ist nun nicht möglich, zwei genau gleich hell leuchtende Schichten von aktivem Stickstoff herzustellen und eine Zeit lang beide konstant zu halten. Wegen der geringen Intensität der Lichtquellen sollte auch vorerst ohne spektrale Zerlegung gearbeitet werden. Daher wurde die nachfolgend beschriebene Versuchsanordnung getroffen, um gleichzeitig die Helligkeit zweier hintereinander stehender Röhren mit nachleuchtendem Stickstoff mit der Helligkeit derselben Lichtquellen, wenn sie nebeneinander leuchteten, vergleichen zu können.

Auf eine horizontalliegende Entladungsbahn waren zwei 20 cm hohe Ansatzrohre aufgesetzt. In diesen leuchtete der aktive Stickstoff, solange die Entladung überging, vollkommen kontinuierlich (da die Nachleuchtdauer über 15 Sekunden betrug) und so hell, daß man in 1—2 m Abstand davon noch Zeitungsdruck lesen konnte. Weil die Leuchtintensität im oberen Drittel der Ansatzrohre etwas geringer war und zugleich um Licht aus der Entladungsbahn einigermaßen fernzuhalten, wurde nur eine 3 cm hohe Zone des mittleren Teiles der Ansatzröhren als Lichtquelle benutzt und alle übrigen Teile der Ansatzrohre sowie die Entladungsbahn mit schwarzem Papier lichtdicht umklebt. Da dieser Papiermantel ein guter Wärmeisolator ist, wird die Entladungsröhre nach kurzem Betriebe heiß, was unerwünschte Veränderungen im Drucke und in der Zusammensetzung des Gasgemisches in der Röhre zur Folge hat. Durch Verwendung geringer Stromintensität und einer Entladungsfrequenz von 2 bis 5 Stromdurchgängen pro Sekunde gelang es, die Erwärmung so gering zu halten, daß die starke Leuchtkraft nicht merkbar zurückging.

*) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie Bd. 2, S. 7, Leipzig 1902.

Die beiden senkrecht stehenden Ansatzröhren sind in der Figur im Querschnitt durch die Kreise A und B angedeutet. C ist eine dritte neben B stehende Röhre, aus demselben Glasrohr gefertigt und genau so abgeblendet wie Röhre B. Die Röhre C

leuchtet nicht mit, und hat nur den Zweck, die optischen Eigenschaften der Strahlengänge AP_1 und AP_2 gleich zu machen. In P_1 und P_2 befanden sich Halter für photographische Platten. Mit Hilfe von Endmaßstäben waren die Abstände AB und AC (154 mm) sowie CP_1 und BP_2 (1420 mm) einander gleich gemacht worden. Eine Kontrollbelichtung mit einer Kerze, die hinter der Röhre auf der den Röhren B und C abgekehrten Seite stand, rief auf einem Plattenpaar Schwärzungen hervor, die beim Ausphotometrieren keinen meßbaren Unterschied zeigten. Hierbei verwandte ich, wie auch bei den späteren Aufnahmen, als Plattenpaar jeweils zwei Stücke derselben Platte, die vor dem Belichten zerschnitten wurde, und später aneinandergelegt gleichzeitig entwickelt wurden.

Leuchtete der aktive Stickstoff in den Röhren A und B, so erschienen von P_1 aus gesehen die Lichtquellen nebeneinander, von P_2 aus hintereinander stehend; das Licht von B erreichte P_1 und P_2 direkt; dasjenige der Röhre A gelangt nach P_1 nur durch die Röhre C und nach P_2 nur durch B hindurch. Der Lichtweg von B nach P_1 betrug 1429 mm; der von B nach P_2 9 mm weniger. Auch fiel das Licht von B nicht genau senkrecht auf P_1 auf, da P_1 senkrecht AP_1 (und P_2 senkrecht AP_2) justiert war.

Aus beiden Gründen aber erhielt die Flächeneinheit auf P_1 etwa 0,5 % Licht weniger (von der Lichtquelle B) wie die Flächeneinheit auf P_2. Das Licht von A erreichte gleichmäßig entsprechend geschwächt (infolge der größeren Entfernung und der zerstreuenden Wirkung der Glaswände von B und C) die Platten P_1 und P_2, wenn der aktive Stickstoff in B keine größere Absorption aufgewiesen hätte, als die nichtleuchtende Gasfüllung von C.

Bei Probeaufnahmen mit verschiedenen Plattensorten unter der Farbenscala eines Eder-Hecht'schen Sensitometers zeigte es sich, daß bläuliches Licht, wahrscheinlich aus der Entladungsbahn oder von „verirrten Entladungen" in den Ansatzröhren herrührend, noch einen überwiegenden Anteil an der Hervorbringung der Schwärzung hatte. Die Verwendung eines Bichromatfilters, welches auch das Rot und Grün noch gut durchließ, schien daher angezeigt. Weitere Kontrollaufnahmen, die während der Belichtung der anderen Platten in derselben Weise gemacht wurden, zeigten dann, daß das gelbe Licht mit mehr als 75 Prozent an der Schwärzung der Platte beteiligt war; an dem Rest rotes, grünes und blaues Licht zu annähernd gleichen Teilen.

Ausgewertet wurden drei normal belichtete Plattenpaare I, II und III.

Die Belichtungszeiten betrugen bei naturgemäß etwas schwankenden Intensitäten des Nachleuchtens

bei Plattenpaar	I	30	Minuten
„ „	II	20	„
„ „	III	25	„

Bei der Aufnahme von Paar I wurden zwei gleiche Filter, vor jeder Platte eines, verwandt. Bei II befand sich ein breites Filter vor den Röhren B und C (von den Platten aus gesehen). Bei III trat zu der Anordnung von II noch ein Filter zwischen der Röhre A und den Röhren B und C hinzu, so daß in das Absorptionsrohr vorwiegend nur gelbes Licht eintrat.

Zum Ausphotometrieren wurde ein Graukeilphotometer der hiesigen Sternwarte *) verwandt, welches deshalb zu vorliegendem Zwecke besonders geeignet erschien, weil es kleine Flächenstücke an vorher ausgewählten und während der Messung auf Fehlerfreiheit hin kontrollierbaren Stellen nahe der Mitte der Platten auszuwerten gestattete. Auf jeder Platte wurden sechs Messungen vorgenommen und der Mittelwert gewählt.

Es ergab sich dann bei einer Keilkonstanten von 0,6 zwischen den jeweiligen Keilstellungen bei den Platten P_1 und P_2 folgende Abstände auf dem Keil:

bei Plattenpaar	eine Differenz auf der Scala von
I	0,1 cm
II	0,09 cm
III	0,05 cm

Mithin verhielten sich die Intensitäten der Schwärzungen:

	von P_1 und P_2
bei I	wie 100 zu 87
„ II	„ 100 „ 88
„ III	„ 100 „ 93,5

Nimmt man an, daß die Schwärzungskurve der Platte in dem fraglichen, sehr engen Bereich geradlinig verläuft, so kann man schließen, daß die Platten P_2

bei I	13 %
„ II	12 %
„ III	6,5 %

weniger Licht erhielten, wie die entsprechenden P_1-Platten. Diese Differenzbeträge rühren von der Absorption her, welche das Licht der Röhre A beim Durchgange durch die nachleuchtende Schicht in der Röhre B erfährt; wenigstens ist es mir nicht gelungen, andere Ursachen dafür zu finden.

*) Herrn Prof. Kohlschütter bin ich für die freundliche Unterweisung im Gebrauche, sowie die Ueberlassung dieses Instrumentes für meine Messungen zu Dank verpflichtet.

Bei dem Aufnahmepaar I und II findet sich eine befriedigende Uebereinstimmung. Bei III ist zu bemerken, daß, wie oben ausgeführt, schon gefiltertes Licht in das Absorptionsrohr eintrat, welches in geringerem Maße absorbiert wurde.

Die gefundene Absorption ist relativ groß, und würde die Ansicht stützen, daß metastabile Zustände beim aktiven Stickstoff eine Rolle spielen.

Ueber Versuche mit Einstrahlung von Licht in nachleuchtenden Stickstoff.

Da die Lebensdauer metastabiler Zustände oft durch Einstrahlung von Licht beträchtlich abgekürzt werden kann,*) lag es nahe, zu untersuchen, ob beim nachleuchtenden Stickstoff eine Aenderung der Nachleuchtdauer beobachtet wird, wenn man einen kräftigen Lichtstrom in die nachleuchtende Stickstoffschicht eintreten läßt. Die vorhandene Anordnung der beiden seitlichen Ansatzrohre auf derselben Entladungsbahn schien dazu geeignet, weil die Röhre B bei einer Nachleuchtdauer von etwa 25 Sekunden nur zwischen $^1/_2$ bis 1 Sek. länger sichtbar nachleuchtete, als die Röhre A. Unterschiede von $^1/_2$ Sek. mußten sich leicht beobachten lassen. Denn die Abkürzung der Nachleuchtdauer in der Röhre B hätte ein gleichzeitiges Unsichtbarwerden des Nachleuchtens oder darüberhinaus ein früheres Abklingen des sichtbaren Nachleuchtens in B als in A ergeben. Durch ein Quarzfenster wurde wiederholt das Licht eines starken Kohlebogens und eines Kohle-Eisenbogens axial in die Röhre B 20 Sekunden lang eingestrahlt, nachdem der Stromdurchgang durch die Entladungsbahn aufgehört hatte. Keine Aenderung in der Abklingzeit des mit dem Auge wahrnehmbaren Nachleuchtens wurde festgestellt und man kann daraus wohl schließen, daß solche Aenderungen, falls sie vorhanden sind, unterhalb von 5 % der

*) J. Franck, Handbuch d. Physik. Bd. XXIII, S. 737 und Meißner und Graffunder Ann. d. Phys. 84, 1009, 1927.

Gesamtnachleuchtdauer liegen. Danach ist es unwahrscheinlich, daß die Lebensdauer metastabiler Zustände (bisher wurden auch nur Größenordnungen von Bruchteilen einer Sekunde beobachtet) eine wesentliche Rolle für die lange Nachleuchtdauer des aktiven Stickstoffs spielen. Vielmehr wird dadurch die Annahme „irgend welcher energiereicher Zwischenprodukte, die nicht stabil sind und bei ihrer Entaktivierung ihre Energie auf ein Stickstoffmolekül übertragen", wie Bonhoeffer und Kaminsky den Vorgang deuten, nicht überflüssig.

Im übrigen soll hier von der Aufstellung einer neuen Theorie über die Natur des aktiven Stickstoffes abgesehen werden; auch will sich der Verfasser nicht für eine der zahlreich bestehenden entscheiden, weil er der Ansicht ist, daß weitere Versuche erst die Grundlage für endgültige Schlüsse liefern müssen.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Bonn ausgeführt. Ich benutze die Gelegenheit, dem Direktor desselben, Herrn Prof. Dr. H. Konen, für die Anregung zu dieser Arbeit und die mir stets in liebenswürdigster Weise dabei gewährte Unterstützung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Schrifttum
über aktiven Stickstoff und das Nachleuchten in Stickstoffsauerstoffgemischen.

1. E. v. Angerer. Lichtelektrische Photometrie des Nachleuchtens von aktivem Stickstoff. Phys. Zeitschr. *22*, 97—102, 1921.
2. H. B. Baker, R. I. Strutt. Active Nitrogen. Nature *92*, 659, 1914.
3. H. B. Baker, R. I. Strutt. Active Nitrogen. Nature *93*, 5, 1914.
4. H. B. Baker, R. I. Strutt. Ueber die aktive Modifikation des Stickstoffs. Chem. Ber. 47, 801—804, 1914.
5. H. B. Baker, R. I. Strutt. Ueber die aktive Modifikation des Stickstoffs. (II) Chem. Ber. 47, 1049—55, 1914.
6. H. B. Baker, E. Tiede, R. I. Strutt, E. Domcke. Aktiver Stickstoff. Chem. Berichte 47, *2283*—84, 1914.
7. H. B. Baker, E. Tiede, R. I. Strutt, E. Domcke. Active Nitrogen. Nature 93, 478, 1914.
8. H. A. Barton, F. A. Jenkins, R. S. Mulliken. The Beta Bands of Nitric-Oxide. II. Intensity Relations and their Interpretation. Phys. Rev. 30, 175 ff., 1927.
9. W. Bernhardt. L'extinction de la luminescence retardée dans l'air. C. R. de la Soc. Pol. de Phys. *2*, 25—35, 1925.
10. W. Bernhardt. Sur la luminescence retardée observée dans l'air. Krakauer Anzeiger A. *3*, 69—83, 1928.
11. R. T. Birge. Active Nitrogen. Nature 114, 642—643, 1924.
12. R. T. Birge. The Band spectrum of nitrogen and its theoretical interpretation. (Abstract) Phys. Rev. *23*, 294—95, 1924.

13. R. T. Birge. The Energy Levels of the Nitrogen Molecule. Nature 117, 80. 1926.

14. K. F. Bonhoeffer, G. Kaminsky. Ueber das Nachleuchten von aktivem Stickstoff. Zeitschr. f. Elektrochemie 32, 536—37, 1926.

15. K. F. Bonhoeffer, G. Kaminsky. Ueber das Nachleuchten des aktiven Stickstoffs. Zeitschr. f. phys. Chemie. 127, 385—400. 1927.

16. B. B. Burke. On the Phosphorescent Glow in Gases. Phil. Mag. (6) 1, 342—56, 1901.

17. S. P. Mc. Callum, W. E. Perry. A Nitrogen Afterglow. Nature 121, 942, 1928.

18. W. H. B. Cameron. The possibility of reproducing the Electrical Conditions of the Nitrogen Afterglow. Nature 115, 122, 1925.

19. F. Compte. Ueber die chemisch-aktive Modifikation des Stickstoffs. Phys. Zeitschr. 14, 74—76, 1913.

20. Ph. A. Constantinides. Conductivity of activated nitrogen. (Abstract) Phys. Rev. 27. 249, 1926.

21. Ph. A. Constantinides. Electrical properties and nature of active nitrogen (Abstract) Phys. Rev. 29, 215, 1927.

22. Ph. A. Constantinides. Electrical properties and nature of active nitrogen. Phys. Rev. 30, 95—108, 1927.

23. Ph. A. Constantinides. Ionisation Phenomena in Active Nitrogen. Nature 119, 163, 1927.

24. J. Dewar. Phosphorescence and Ozon. Proc. Roy. Institution London 12, 557—60, 1888.

25. M. Duffieux. The Nature of Active Nitrogen. Nature 117, 302—3, 1926.

26. M. Duffieux. Sur l'origine du premier et du second groupe positif du spectre de bandes de l'azote. C. R. 178, 1966—68, 1926.

27. L. H. Easson and R. W. Armour. The Action of Active Nitrogen on Jodine Vapour. Proc. Edinburgh 48, 1—9, 1927/28.

28. E. Elöd. Zur Frage der Stickstoffaktivierung in elektrischen Entladungen. Dipl. Arbeit Karlsruhe 1913.

29. E. Elöd. Untersuchungen über die Aktivierung des Stickstoffs in elektrischen Entladungen. Dissertation Karlsruhe 1915.

30. P. D. Foote, A. E. Ruark. The Electrodeless Discharge. Nature 114, 750, 1924.

31. P. D. Foote, A. E. Ruark, R. L. Chenault. Energy of active nitrogen. Phys. Rev. 25, 241, 1925.

32. A. Fowler, R. I. Strutt. Spectroscopic Investigations in connection with the Active Modification of Nitrogen. I. Spectrum of the Afterglow. Proc, Royal Soc. A 85, 377—388, 1911.

33. E. Goldstein. Ueber das Nachleuchten Geißler'scher Röhren. Verh. Deutsch. Phys. Ges. 3, 16—19, 1883.

34. E. Goldstein. Ueber Spektra von Gasgemengen und von Entladungshüllen. Verh. Deutsch. Phys. Ges. 2, 110—112, 1900.

35. E. Goldstein. Ueber elektrische Entladungserscheinungen und ihre Spektra. Phys. Zeitschr. 6, 14—17, 1905.

36. A. Hagenbach, W. Frey. Spektroskopisches über elektrodenlose Ringentladung durch elektrische Schwingungen. Phys. Zeitschr. 18, 544—47, 1917.

37. H. Hertz. Ueber eine die elektrische Entladung begleitende Erscheinung. Wied. Ann. 19, 78, 1883.

38. H. Hertz. Ueber eine die elektrische Entladung begleitende Erscheinung. Ann. der Phys. 19, 84—86, 1883.

39. H. Hertz. Nachleuchterscheinung bei Funkenentladungen. Verh. Deutsch. Phys. Ges. 3, 15—16, 1883.

40. G. Herzberg. Ueber das Nachleuchten von Stickstoff und Sauerstoff und den Einfluß der Wände hierauf. ZS. f. Phys. 46, 878—95, 1928.

41. G. Herzberg. Spektroskopisches über das Nachleuchten von Stickstoff. ZS. f. Phys. 49, 512—33, 1928.

41a. C. N. Hinshelwood. Active Nitrogen. Nature 122, 404 bis 407, 1928.

42. G. Homès. Décharge sans électrodes et azote actif. Bull. de Belg. 12, 870—79, 1926.

43. C. R. Johnson. Active Nitrogen. Nature 119, 9—10, 1927.

44. R. C. Johnson, W. H. B. Cameron. The Effect of Argon on certain Spectra. Proc. Royal Soc. A 106, 195 bis 214, 1924.

45. R. C. Johnson, H. G. Jenkins. Note on some Observations of the Nitrogen Afterglow Spectra. Phil. Mag. 2, 621, 1926.

46. W. Jevons. Spectrocopic Investigations in Connection with the Active Modification of Nitrogen. III. Spectra developed by the Tetrachlorides of Silicon and Titanium. Proc. Royal Soc. 89, 187—93, 1913.

47. W. Jevons. Spectroscopic Investigation in Connection with the Active Modification of Nitrogen. IV. A Band Spectrum of Boron Nitride. Proc. Royal Soc. A 91, 120—134, 1914.

48. W. Jevons. The More Refrangible Band System of Cyanogen as Developed in Active Nitrogen. Proc. Royal Soc. 112, 407—41, 1926.

49. J. Kaplan. The Afterglow in Mixtures of Nitrogen and Oxygen. Proc. Nat. Acad. of Sc. 14, 258, 1928.

50. J. Kaplan. The Production of Active Nitrogen. Proc. Nat. Acad. of Sc. 14, 258—260, 1928.

51. J. Kaplan. Active Nitrogen. The excitation of Oxygen by active Nitrogen (Abstracts). Phys. Rev. 31, 1126, 1928.

52. J. Kaplan. Excitation of the Auroral Green Line in Active Nitrogen. Nature 121, 711, 1928.

53. J. Kaplan. The Production of Active Nitrogen (Abstract). Nature 121, 891, 1928.

54. J. Kaplan, G. Cario. Active Nitrogen. Nature 121, 906—7, 1928.

55. C. Kenty, L. A. Turner. Surface layers produced by Active Nitrogen (Abstract). Phys. Rev. 29, 914, 1927.

56. P. K. Kichlu. Experiments on the Active Modification of Nitrogen. Proc. Ind. Ass. f. Cult. Sci. 9, 287—96, 1926.

57. P. K. Kichlu, D. P. Acharya. Active Nitrogen. Nature 121, 982—3, 1928.

58. H. P. Knauss. Band spectra in the extrem ultra-violet excited by active nitrogen (Abstract) Phys. Rev. 31, 918, 1928.

59. H. O. Kneser. Ueber die Natur des aktiven Stickstoffs. Ann. der Phys. 87, 717—36, 1928.

60. H. O. Kneser. Ueber die Natur des aktiven Stickstoffs. Phys. Zeitschr. 29, 895—6, 1928.

61. A. Koenig. Ueber die elektrische Aktivierung des Stickstoffes. ZS. f. Elektrochemie 21, 267—86, 1915.

62. A. Koenig. Spektrophotometrische Bestimmung der zeitlichen Intensitätsabnahme des Stickstoffnachleuchtens. Verh. Deutsch. Phys. Ges. 9, 19, 1928.

63. A. Koenig, E. Elöd. Ueber das Nachleuchten in reinem Stickstoff nach Durchgang elektrischer Entladungen. Phys. Zeitschr. 14, 165—7, 1913.

64. A. Koenig, E. Elöd. Zur Frage des Stickstoffnachleuchtens. Chem. Ber. 47, 523—529, 1914.

65. J. de Kowalski. Sur un phénomène lumieux expolosif dans l'azote raréfié. C. R. 158, 625—7, 1914.

66. B. Lengyel. Abhandl. der Ungar. Akad. d. Wissensch. 10, 1880. Sitzungber. vom 20. Okt. 1879.

67. J. C. Mc. Lennan, R. Rudy, J. M. Anderson. The Nitrogen Afterglow. Nature 121, 537—8, 1928.

68. E. P. Lewis. Some New Fluorescence and Afterglow Phenomena in Vacuum Tubes Containing Nitrogen. Astrophys. Journ. 12, 8—16, 1900.

69. P. Lewis. Ueber Fluoreszenz und Nachleuchten bei der elektrischen Entladung in Stickstoff. Ann. d. Phys. 2, 459—68. 1900.

70. E. P. Lewis. Das Nachleuchten von Metalldämpfen in Stickstoff. Phys. Zeitschr. 5, 546—50, 1904.

71. P. Lewis. The Spectrum of the afterglow of the spark discharge in nitrogen at low pressures. Phys. Rev. 18, 125—8, 1904.

72. E. P. Lewis. The Afterglow of metallic vapours in nitrogen —. A new band spectrum. Astrophys. Journ. 20, 49—57, 1904.

73. E. P. Lewis. The origin of the Bands in the Spectrum of Active Nitrogen. Phil. Mag. (6) 25, 826—32, 1913.

74. E. P. Lewis. The Spectrum of Active Nitrogen (Abstract). Phys. Rev. 1, 469—70, 1913.

75. E. P. Lewis. Phosphorescence caused by active nitrogen. Phys. Rev. 21, 713, 1923.

76. E. P. Lewis. Phosphorescence caused by Active Nitrogen. Nature 111, 599—600, 1923.

77. B. Lewis. The Nature of Active Nitrogen (Abstract). Nature 121, 515, 1928.

78. B. Lewis. Active Nitrogen. Nature 121, 864—5, 1928.

79. B. Lewis. Active Nitrogen. Nature 121, 938—9, 1928.

80. B. Lewis. The Afterglow in Mixtures of Nitrogen and Oxygen. Nature 122, 241, 1928.

81. T. M. Lowry. On an Oxidizable Variety of Nitrogen. Phil. Mag. (6) 28, 412, 1914.

82. E. B. Ludlam, L. H. Easson. Active Nitrogen. Nature 118, 590, 1926.

83. M. Majewska. Ueber das Abklingen des Luftnachleuchtens. ZS. f. Phys. 50, 372—84, 1928.

84. M. Majewska, W. Bernhardt. Ueber den Einfluß der Wände auf das Luftnachleuchten. ZS. f. Phys. 48, 137 bis 140, 1928.

85. W. Matthies. Ueber das H. Hertzsche Entladungsphänomen und die damit zusammenhängenden Erscheinungen der Aureole des Funken-Glimm- und Bogenstromes. Ann. d. Phys. 30, 633—96, 1909.

86. A. Morren. Sur les phenomènes lumieux, dits de phosphorescence. Ann. de chim. et de phys. 4, 293, 1865.

87. A Morren. Ueber die mit dem Namen Phosphorescenz belegten Lichterscheinungen in sehr verdünnten Gasen bei und nach dem Durchgang elektrischer Funken. Pogg. Ann. 126, 643—54, 1865.

88. A. Morren. Nouvelles observations sur la phosphorescence des gaz raréfiés. C. R. 68, 1260—2, 1869.

89. K. v. Mosengeil. Phosphoreszenz von Stickstoff und von Natrium. Wied. Ann. 20, 833—6, 1906.

90. R. S. Mulliken. The Band Spectrum of Boron Monoxide. Nature 114, 349—50, 1924.

91. R. S. Mulliken. The excitation of the spectra of the copper halides by active nitrogen (Abstract). Phys. Rev. 23, 767—8, 1924.

92. R. S. Mulliken. The Spectrum of copper-iodide as excited by active nitrogen. Phys. Rev. 26, 1—32, 1925.

93. H. F. Newall. On Luminosity attending the compression of certain rarefied gases. Proc. Camb. Phil. Soc. 9, 295—302, 1897.

94. J. Okubo, H. Hamada. Metallic Spectra excited by Active Nitrogen. Phil. Mag. 5, 372—80, 1928.

95. St. Pienkowski. Luminescence retardée observée dans l'air. Bull. Acad. Pol. A Ser. 259—85, 1924.

96. M. Pietruszynska (Majeweska). Sur lextinction de la luminescence retardée dans l'air. C. R. de la Soc. Pol. de Phys. 3, 61—78, 1927.

97. M. Pirani. Beobachtungen über die Spitzenentladung in Stickstoff. Wissensch. Veröffentl. aus dem Siemenskonzern 1, 167—78, 1920.

98. M. Pirani, E. Lax. Einige Beobachtungen über das Nachleuchten von aktiviertem Stickstoff. Wissensch. Veröffentl. aus dem Siemenskonzern 2, 203—7, 1922.

99. G. Ramsauer. Das Nachleuchten der Hg-Resonanzstrahlung bei Stickstoffzusatz. Naturwissenschaften 16, 577, 1928.

100. Lord Rayleigh. Spectrum of Active Nitrogen as Affected by Admixture of the Inert Gases, with a Note on the Origin of the Cyanogen Spectrum. Proc. Roy. Soc. A 102, 453—9, 1922.

101. Lord Rayleigh. Active Nitrogen. Nature 114, 717, 1924.

102. Lord Rayleigh. The Nature of Active Nitrogen. Nature 117, 381, 1926.

103. Lord Rayleigh. Ionisation Phenomena in Active Nitrogen. Nature 119, 163, 1927.

104. P. Riess. Geißlers nachleuchtende Röhren. Pogg. Ann. 110, 523—24, 1860.

105. A. E. Ruark. Notes on Active Nitrogen. Phil. Mag. 6, 335—6, 1928.

106. A. E. Ruark, P. D. Foote, P. Rudnick, R. L. Chenault. Spectra excited by active nitrogen. Journ. Opt. Soc. Amer. 14, 17—27, 1927.

107. R. Rudy. Studies on active nitrogen. Phys. Rev. 27, 110, 1926.

108. R. Rudy. On active nitrogen. Journ. Frankl. Inst. 201, 247—8, 1926.

109. R. Rudy. On active nitrogen II. Journ. Frankl. Inst. 202, 376—77, 1926.

110. M. N. Saha, N. K. Sur. On an Active Modification of Nitrogen. Phil. Mag. 48, 421—8, 1924.

111. E. Sarasin. Von der Phosphoreszenz verdünnter Gase nach dem Durchgang einer elektrischen Entladung. Pogg. Ann. 140, 425, 1870.

112. G. Ségny. Sur un phénomène de phosphorescence obtenu dans des tubes contenants de l'azote raréfiés après le passage de la décharge électrique. C. R. 121, 198—9, 1895.

113. H. Sponer. Anregungspotentiale der Bandenspektren des Stickstoffs. ZS. f. Phys. 34, 622—33, 1925.

114. H. Sponer. Absorption Bands in Nitrogen. Proc. Nat. Acad. of sc. 13, 100—4, 1927.

115. J. Stark. Einfaches Verfahren zur Darstellung von Argon; chemische Aktivierung zweiatomiger Gase im Glimmstrom. Phys. Zeitschr. 14, 497—8, 1913.

116. K. Stöck. Ueber das Nachleuchten von Stickstoff und Sauerstoff in Luft. ZS. f. Phys. 48, 358—9, 1928.

117. R. J. Strutt. The Afterglow of Electric Discharge. Proc. Phys. Soc. 23, 66—73, 1910.

118. R. J. Strutt. Further Observations on the Afterglow of Electric Discharge and Kindred Phenomena. Proc. Phys. Soc. 24, 1—8, 1911.

119. R. J. Strutt. A Chemically Active Modification of Nitrogen Produced by the Electric Discharge I. Proc. Roy. Soc. A 85, 219—29, 1911.

120. R. J. Strutt. A Chemically Active Modification of Nitrogen Produced by the Electric Discharge II. Proc. Roy. Soc. A 86, 56—63, 1911.

121. R. J. Strutt. A Chemically Active Modification of Nitrogen Produced by the Electric Discharge III. Proc. Roy. Soc. A 86, 262—9, 1911.

122. R. J. Strutt. A Chemically Active Modification of Nitrogen Produced by the Electric Discharge IV. Proc. Roy. Soc. A 87, 179—88, 1912.

123. R. J. Strutt. Ueber die chemisch-aktive Modifikation des Stickstoffes. Phys. Zeitschr. 14, 215, 1913.

124. R. J. Strutt. Duration of Luminosity of Electric Discharge in Gases and Vapours. Proc. Roy. Soc. A 88, 110—17, 1913.

125. R. J. Strutt. An Active Modification of Nitrogen Produced by the Electric Discharge V. Proc. Roy. Soc. A 88, 539 bis 549, 1913.

126. R. J. Strutt. Das Nachglühen der elektrischen Entladungen in Gemischen von Stickstoff mit Sauerstoff. Phys. Zeitschr. 15, 274—6, 1914.

127. R. J. Strutt. A Chemically Active Modification of Nitrogen produced by the Electric Discharge VI. Proc. Roy. Soc. A 91, 303—18, 1914/15.

128. R. J. Strutt. An Active Modification of Nitrogen VII. Proc. Roy. Soc. A 92, 438—50, 1916.

129. R. J. Strutt. Spectroscopic Observations on the Active Modification of Nitrogen V. Proc. Roy. Soc. A 93, 254 bis 267, 1917.

130. R. J. Strutt. Recent Studies on Active Nitrogen. Journ. Chem. Soc. London 113, 200—9, 1918.

131. R. J. Strutt, A. Fowler. Spectroscopic Investigation in Connection with the Active Modification of Nitrogen II. — Spectra of Elements and Compounds excited by the Nitrogen. Proc. Roy. Soc. A 86, 105—117, 1911.

132. E. Szöllösi. Ueber die Reaktionsfähigkeit des aktiven Stickstoffs. Dip. Arbeit Karlsruhe 1913.

133. J. J. Thomson. On the Discharge of Electricity through Exhausted Tubes without Electrodes. Phil. Mag. 32, 321—36, 1891.

134. J. J. Thomsen. On the Discharge of Electricity through Exhausted Tubes without Elecktrodes. Phil. Mag. 32, 445—64, 1891.

135. E. Tiede. Aktiver Stickstoff. Chem. Ber. 46, 340, 1913.

136. E. Tiede. Ein Nachtrag zur Frage des aktiven Stickstoffs. Chem. Ber. 49, 1741—2, 1916.

137. E. Tiede, E. Domcke. Zur Frage des aktiven Stickstoffs. Chem. Ber. 46, 4095—103, 1913.

138. E. Tiede, E. Domcke. Zur Frage des aktiven Stickstoffs III. Chem. Ber. 47, 420—5, 1914.

139. E. Tiede, E. Domcke. Stickstoff-Leuchten und Metalldampf. Bemerkungen zu der Arbeit von A. König und E. Elöd: Zur Frage des Stickstoffnachleuchtens. Chem. Ber. 47, 2284—5, 1914.

140. M. Trautz. Der Tristickstoff N_3. Zeitschr. f. Elektrochemie 25, 297—300, 1919.

141. E. Warburg. Sur la phosphorescence des tubes de Geißler. Arch. des sc. phys. et nat. 12, 504—5, 1884.

142. E. Warburg. Ueber eine Methode, Natriummetall in Geißlersche Röhren einzuführen und über das Kathodengefälle bei der Glimmentladung. Wied. Ann. 40, 1, 1890.

143. E. Warburg. Ueber leuchtenden elektrischen Wind. Ann. der Phys. 10, 180—8, 1903.

144. E. J. B. Willey. The Nature of Active Nitrogen. Nature 117, 381, 1926.

145. E. J. B. Willey. Active Nitrogen. Nature 118, 735, 1926.

146. E. J. B. Willey. Active Nitrogen. Nature 119, 924—5, 1927.

147. E. J. B. Willey. Active Nitrogen (Abstract). Nature 121, 149—50, 1928.

148. E. J. B. Willey. Active Nitrogen. Nature 121, 355, 1928.

149. E. J. B. Willey. On Active Nitrogen Part V. The Decay of the Nitrogen Afterglow. Journ. Chem. Soc. 1620—29, 1928.

150. E. J. B. Willey, E. K. Rideal. On Active Nitrogen Part I. Its Nature and Heat of Formation. Journ. Chem. Soc. London 1804—12, 1926.

151. A. G. Worthing. Some observations on the nature of the nitrogen afterglow (Abstract). Phys. Rev. 29, 907 bis 908, 1927.

152. A. G. Worthing, R. Rudy. The line spectra of W and Ni in the afterglow of a discharge through a mixture of N_2 and A (Abstract). Phys. Rev. 23, 767, 1924.

153. J. Zenneck. Die Demonstration des Nachleuchtens von aktivem Stickstoff mit Hilfe des elektrodenlosen Ringstromes. Phys. Zeitschr. 22, 102—3, 1921.

Lebenslauf.

Am 21. Juni 1895 wurde ich, Karl Stöck, kath. Religion, Sohn des Rechtsanwalts Christian Stöck und seiner Ehefrau Johanna Stöck, geb. Besselich, zu Dortmund geboren.

Am 5. August 1914 verließ ich das staatliche Realgymnasium in Trier mit dem Zeugnis der Reife.

Den Krieg machte ich mit als Freiwilliger, Leutnant d. Res. bei der Feldartillerie und Fliegerbeobachtungsoffizier.

Nach der Entlassung aus dem Heeresdienst studierte ich 3 Semester Naturwissenschaften in Bonn und Freiburg i. Br., ein Semester Rechtswissenschaften in Freiburg i. Br., 4 Semester Wirtschafts- und Sozialwissenschaften in Köln und 3 Semester Staatswissenschaften in Bonn. Während der letzten 6 Semester widmete ich mich wiederum in Bonn dem Studium der Mathematik und der Naturwissenschaften. Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am 28. November 1928.